

Mößbauereffektmessungen im titanreichen Eisen-Titan-System

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Günter Rupp

aus

Fürth

1969

Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York

~~1970~~

1971 #8

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 1969

Dekan:	Prof. Dr. H. Wegener
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. H. Wegener
Zweitberichterstatter:	Prof. Dr. U. Zwicker

Sonderdruck aus: Zeitschrift für Physik
Band 230, Heft 3, Jahrgang 1970.

Mößbauereffektmessungen im titanreichen Eisen-Titan-System

G. RUPP

Physikalisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg

Eingegangen am 14. August 1969

Mößbauer-Effect Measurements in Titanium-Rich Iron-Titanium System

Using the Mößbauer-effect of ^{57}Fe the magnetic moments of iron-atoms dissolved in titanium were measured. This problem is of interest because the superconducting transition temperature T_c increases with the Fe-concentration. The superconducting high-temperature phase $\beta\text{-Ti-Fe}$ and the other stable and metastable phases were studied up to the intermetallic compound FeTi . It was found that in not any of this phases a localized magnetic moment exists with the Fe-atoms. Therefore the theory of Ganguly *et al.* for the increasing T_c is applicable. The only phase showing quadrupol-interaction is $\beta\text{-Ti-Fe}$; the electric field gradient must be caused by a distortion of the cubic lattice. Two different chemical shifts are found in $\beta\text{-Ti-Fe}$ which cannot be understood by the phase diagram: one for $\beta\text{-Ti-Fe}$ with $x \geq 8$ at% Fe the other for $x \leq 8$ at% Fe. The former is equal to the value of FeTi , the latter to the ω -phase. The difference is 0.10 mm/s.

1. Einleitung

Die Legierung aus Titan und Eisen zeigt ein bemerkenswertes supra-leitendes Verhalten: Ti ist ein Supraleiter mit einer Übergangstemperatur T_c von 0,42 °K, Fe wird nicht supraleitend bei Temperaturen, die zur Zeit erreichbar sind. Die Legierung aus Ti und Fe ergibt einen Supraleiter mit relativ hoher Übergangstemperatur, wie Fig. 1 zeigt¹. Eine ähnliche Abhängigkeit des T_c von der Konzentration zeigen die Legierungen aus Ti und einigen Übergangsmetallen².

Löst man Eisen in einem Wirtsmetall auf, so zeigt die entstehende Legierung im allgemeinen ein magnetisches Verhalten. Die nicht aufgefüllte 3d-Schale des Fe-Atoms bewirkt ein lokalisiertes magnetisches Moment, das entweder paramagnetisches Verhalten zeigt oder mit benachbarten Momenten eine magnetische Ordnung erzeugt. Der eine Fall wird als paramagnetische Verunreinigung bezeichnet und hat auf das supraleitende Verhalten des Wirtsmetalls eine eindeutige Wirkung: Die Sprungtemperatur wird stark erniedrigt wegen einer Austauschwechsel-

1 Matthias, B. T., Compton, V. B., Suhl, H., Corenzwit, E.: Phys. Rev. **115**, 1597 (1959).

2 Zwicker, U.: Z. Metallk. **54**, 477 (1963).

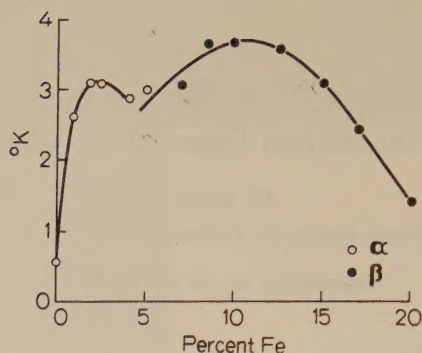


Fig. 1. Supraleitende Übergangstemperatur für Ti-Fe-Legierungen in Abhängigkeit von der Fe-Konzentration

wirkung zwischen Leitungselektronen und Spin der Verunreinigungs-atome³.

Die Koexistenz von magnetischer Ordnung und Supraleitung ist experimentell noch nicht gefunden worden, obwohl sie prinzipiell nicht verboten ist. Die untersuchten Substanzen zeigen bei Zunahme der Konzentration der magnetischen Atome zunächst Supraleitung mit abnehmender Übergangstemperatur und ab einer bestimmten Konzentration Normalleitung und magnetische Ordnung.

Aus der Zunahme der kritischen Temperatur im Ti-Fe-System kann man schließen, daß die Fe-Atome im Ti-Gitter unmagnetisch eingebaut sind. Experimentell wurde diese Frage mehrfach untersucht, weil zunächst widersprüchliche Ergebnisse erzielt wurden. Aus Suszeptibilitätsmessungen⁴ glaubt man heute schließen zu können, daß im titanreichen Ti-Fe-System keine magnetischen Momente existieren.

Nach dem Modell von Anderson⁵ ist es möglich, daß Atome mit nicht aufgefüllten 3d-Schalen in ein geeignetes Wirtsgitter unmagnetisch eingebaut werden. Sie wirken dann für den supraleitenden Zustand nur noch als vergleichsweise geringe Störung³. Diese Störung wird nach Ganguly et al.⁶ im Ti-Fe-System überkompensiert durch eine Coulomb- und Austauschwechselwirkung zwischen Leitungselektronen und Elektronen der Verunreinigungsatome über unbesetzte lokalisierte Zustände derselben. Durch Anwendung des BCS-Formalismus können Ganguly et al. die Änderung von T_c berechnen und durch Anpassen einiger Para-

3 Suhl, H., Matthias, B. T., Abrikosov, A. A., Gorkov, L. P.: J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.) **39**, 1781 (1960); übersetzt in Soviet Phys. JETP **12**, 1243 (1961).

4 Cape, J. A., Hake, R. R.: Phys. Rev. **139**, 142 (1965).

5 Anderson, P. W.: Phys. Rev. **124**, 41 (1961).

6 Ganguly, B. N., Upadhyaya, U. N., Sinha, K. P.: Phys. Rev. **146**, 317 (1966).

meter die gemessenen Kurven annähern. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Rechnungen ist jedoch, daß keine magnetischen Momente auftreten.

Neuere Untersuchungen an Ti-haltigen Supraleitern^{7,8} zeigen, daß die charakteristische Konzentrationsabhängigkeit der Sprungtemperatur mehr durch das Entstehen verschiedener Ti-Fe-Phasen als durch einen neuen Supraleitungsmechanismus zustande kommt.

Neben den Mischkristallen α -Ti-Fe und β -Ti-Fe können bei der Legierungsherstellung während des Abkühlprozesses Zwischenphasen auftreten. Bei Fe-Konzentrationen bis ungefähr 4 At.-% bildet sich α' -Ti-Fe, welches durch Umklappen des kubischraumzentrierten β -Ti-Gitters in das hexagonale Gitter des α -Ti entsteht und als übersättigtes α -Ti-Fe betrachtet werden kann. Die metastabile ω -Phase mit einer komplizierten kubischraumzentrierten Struktur tritt bei ungefähr 5 At.-% Fe auf. Schließlich kann unter Umständen auch noch die intermetallische Verbindung TiFe entstehen.

In der folgenden Arbeit werden die supraleitenden Ti-Fe-Legierungen und die störenden Ti-Fe-Phasen dieses Konzentrationsbereichs mit Hilfe des Mößbauereffekts untersucht. Das Ziel ist, festzustellen, ob und in welcher Weise die in das Ti eingebauten Fe-Atome magnetische Momente besitzen. Der Mößbauereffekt eignet sich dazu besser als Suszeptibilitätsmessungen, weil er die Verhältnisse am Kernort der Fe-Atome widerspiegelt und nicht über das gesamte Volumen der Probe mittelt.

2. Legierungsherstellung und Meßapparatur

Ausgangsmaterialien waren Jodititan der Firma Metallgesellschaft AG, vom Sauerstoff befreites Elektrolyteisen wie in⁸ und angereichertes ⁵⁷Fe aus dem Oak Ridge National Laboratory. Die Proben mit natürlichem Fe ($x_{\text{Fe}} \geq 8\%$) wurden mehrfach im Lichtbogenofen unter Argonatmosphäre geschmolzen. Die Größe der Proben betrug 10 g oder weniger. Die Legierungen mit $x_{\text{Fe}} \leq 5\%$, für die angereichertes ⁵⁷Fe nötig ist, wurden wegen des pulverförmigen angereicherten Eisens mehrfach in einem Elektronenstrahl-ofen unter einem Vakuum $< 10^{-5}$ Torr geschmolzen. Anschließend wurden die Proben einer Homogenisierungsglühung von 2–3 Std bei 900–1000 °C und einigen 10^{-6} Torr unterworfen. Die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte durch Wärmeleitung und Strahlung in der Vakuumapparatur (von 900 auf 600 °C in ungefähr 2 min). Die so hergestellten Proben wurden zu einem Teil zu Absorbieren verarbeitet, zum anderen Teil zu weiteren Wärmebehandlungen in Quarzampullen verwendet.

7 Raub, Ch. J., Zwicker, U.: Z. Metallk. **55**, 711 (1964).

8 Nishimura, T., Zwicker, U.: Z. Metallk. **59**, 69 (1968).

Die Herstellung der Absorber erfolgte durch Pulverisierung der Proben. Wegen der meist großen Härte der Materialien wurden sie mit Hilfe eines Diamantsägeblatts zersägt. Die anfallenden „Sägespäne“ (Korngröße ungefähr $5\ \mu\text{m}$) wurden aufgefangen und als Absorbersubstanz verwendet. Zur besseren Handhabung wurden die Absorbersubstanzen mit Uhu-Plus vermengt und 5–10 min bei $100\ ^\circ\text{C}$ ausgehärtet.

Für die weitere Wärmebehandlung in Quarzampullen wurden sowohl pulverisierte als auch nicht pulverisierte Substanzen verwendet. Es zeigte sich, daß beide nach der Wärmebehandlung in ihrer Phasenzusammensetzung oft wesentliche Unterschiede aufwiesen. Dafür gibt es verschiedene Gründe: die starke Kaltverformung der beim Sägen entstehenden Körner, die wegen der stark vergrößerten Oberfläche möglichen Reaktionen mit dem Restsauerstoff oder dem Sauerstoff des Quarzes, die erheblich größere Abkühlgeschwindigkeit des Pulvers. Im allgemeinen waren die im pulverförmigen Zustand wärmebehandelten Substanzen für den Mößbauereffekt besser zu gebrauchen, weil die gewünschte Phasenumwandlung besser erreicht worden war.

In allen Fällen erfolgte eine Prüfung der Probenzusammensetzung durch Debye-Scherrer-Aufnahmen und metallographische Schlibfbilder. In einigen Fällen wurden Konzentrationsmessungen mit einer Elektronenstrahlmikrosonde durchgeführt.

Im einzelnen wurden die für die Mößbauereffektmessungen verwendeten Proben folgendermaßen hergestellt:

α -Ti-Fe: Herstellung mit der maximalen Fe-Konzentration von 0,05 At-% nach der von Raub et al.⁹ angegebenen Methode: Mehrmaliges Schmelzen im Elektronenstrahl-Ofen, Kaltverformen um 60%, Glühen im evakuierten Quarzrohr 2 Wochen bei $700\ ^\circ\text{C}$ und 3 Wochen bei $600\ ^\circ\text{C}$, Abschrecken in Wasser. Eine nochmalige Glühung von 2 Wochen bei $700\ ^\circ\text{C}$ änderte an den Eigenschaften der Probe nichts.

α' -Ti-Fe: Die homogenisierten Proben mit 0,2 und 1 At-% Fe zeigten starken Martensitanteil neben Resten von β -Ti-Fe.

FeTi: Homogenisiertes Ti–13 At-% Fe wurde pulverisiert und im evakuierten Glasrohr 10 Tage bei $550\ ^\circ\text{C}$ ausgelagert. Durch die eutektische Umwandlung entsteht α -Ti-Fe und FeTi.

ω -Phase: Homogenisiertes Ti–5 At-% Fe wurde pulverisiert und im evakuierten Quarzrohr 5 Std bei $900\ ^\circ\text{C}$ geglüht. Die Abkühlung erfolgte langsam. Das entstehende ω enthält noch Anteile von α -Ti-Fe und wenig β -Ti-Fe.

β -Ti-Fe: Homogenisiertes Ti–13 At-% Fe und Ti–18 At-% Fe erwiesen sich als reines β -Ti-Fe. Homogenisiertes Ti–8 At-% Fe enthält

⁹ Raub, E., Raub, Ch. J., Röschel, E., Compton, V. B., Geballe, T. H., Matthias, B. T.: J. Less-Common Metals **12**, 36 (1967).

schon ω -Anteile; die bei 900 °C geglühte und in Wasser abgeschreckte kompakte Probe enthielt keine ω -Phase.

Wegen der übersichtlicheren Verhältnisse wurde β -Ti-Fe mit $x_{\text{Fe}} \leq 8\%$ durch Auslagern in pulverisierter Form im $(\alpha + \beta)$ -Gebiet zusammen mit α -Ti-Fe hergestellt. Auslagerungstemperaturen mit nachfolgendem Abschrecken in Wasser waren: 4 Tage bei 850 °C, 6 Tage bei 800 °C, 14 Tage bei 720 °C. Dieses so hergestellte β -Ti-Fe wird im folgenden oft als β' -Ti-Fe bezeichnet, weil es, wie sich zeigte, eine andere Isomerieverschiebung besitzt.

Die Meßanordnung für die Mößbauereffektmessungen bestand aus einer konventionellen Mößbauerapparatur. Zur Messung des Hyperfeinstrukturspektrums wurde die Transmission des Resonanzabsorbers für γ -Quanten der 14,4 keV-Strahlung des Isotops ^{57}Fe als Funktion der Relativgeschwindigkeit zwischen γ -Quelle und Absorber bestimmt. Als γ -Quelle diente in Cu diffundiertes ^{57}Co mit einer Halbwertsbreite von $(0,235 \pm 0,005)$ mm/s bei auf Null extrapolierter Absorberdicke. Den Absorbern mit einer Fe-Konzentration von 5 At-% und weniger wurde ^{57}Fe zulegiert, so daß die Absorber ungefähr 0,1 mg $^{57}\text{Fe}/\text{cm}^2$ enthielten. Nur α -Ti enthielt wegen der geringen Fe-Konzentration nur 0,015 mg $^{57}\text{Fe}/\text{cm}^2$. Die Temperatur von Quelle und Absorber betrug 4,2 °K oder Raumtemperatur. Einige Messungen wurden bei Absorbertemperaturen bis zu 400 °C durchgeführt. Der verwendete Tieftemperaturkryostat mit supraleitender Spule wird bei Bruckner¹⁰ beschrieben.

3. Mößbauerspektren der Ti-Fe-Phasen

In Fig. 2 sind die Spektren der untersuchten Phasen schematisch dargestellt. Die Tabelle zeigt die aus den gemessenen Spektren entnommenen Größen.

a) α -Ti-Fe Mischkristall

Das Mößbauerspektrum der Fe-Atome in α -Ti-Fe besteht aus einer Einzellinie. Die Isomerieverschiebung ist temperaturabhängig*:

$$\text{bei } 20\text{ °C: } -(0,25 \pm 0,03) \text{ mm/s,}$$

$$\text{bei } 4,2\text{ °K: } -(0,17 \pm 0,01) \text{ mm/s.}$$

Eine temperaturabhängige Isomerieverschiebung tritt bei keiner weiteren der untersuchten Phasen auf.

* Alle Isomerieverschiebungen sind angegeben relativ zu einer in Cu diffundierten ^{57}Co -Quelle.

¹⁰ Bruckner, W.: Diplomarbeit Erlangen 1966.

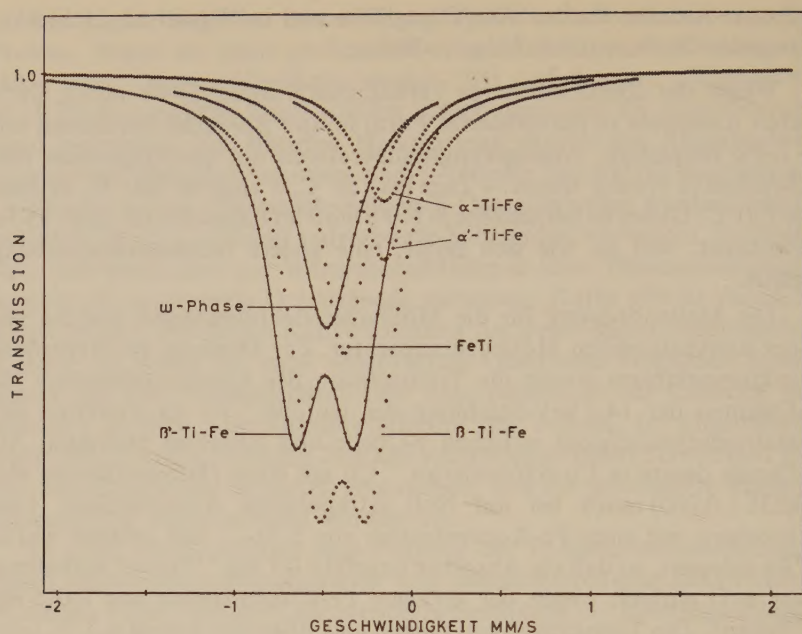


Fig. 2. Schematische Darstellung der Mößbauerspektren der untersuchten Ti-Fe-Phasen bei 4,2 °K (Intensitäten in willkürlichen Einheiten)

Tabelle. Meßwerte der Ti-Fe-Phasen aus den bei 4,2 °K gemessenen Spektren entnommen

Phase	Spektrum	Linienbreite mm/s	Isomerie- verschiebung mm/s	Quadrupol- aufspaltung mm/s	Magnet- feld- abschir- mung a
α -Ti-Fe α' -Ti-Fe	Einzel- linie	$0,35 \pm 0,03$	$-0,17 \pm 0,01$	0	$0,19 \pm 0,05$
β -Ti-Fe	Linien- dublett	$0,33 \pm 0,015$	$-0,40 \pm 0,015$	$0,14 \pm 0,01$	0
β' -Ti-Fe	Linien- dublett	$0,33 \pm 0,015$	$-0,505 \pm 0,015$	$0,12 \dots 0,18$	0
ω -Phase	Einzel- linie	$0,376 \pm 0,008$	$-0,485 \pm 0,005$	0	0
FeTi	Einzel- linie	$0,32 \pm 0,01$	$-0,40 \pm 0,01$	0	0

Ein von außen angelegtes Magnetfeld dringt nicht vollständig an den Kernort des Fe-Atoms vor. Definiert man nach Taylor et al.¹¹

$$a = (H_a - H_{\text{eff}} + H_i) / H_a$$

H_a = von außen angelegtes Magnetfeld;

H_{eff} = am Kernort wirkendes Magnetfeld;

H_i = durch die Hülle erzeugtes inneres Magnetfeld

und setzt $H_i = 0$ wegen der Einzellinie bei verschwindendem äußeren Feld, so erhält man für a einen von H_a unabhängigen Wert

$$a = 0,19 \pm 0,05.$$

Innerhalb des Fehlers ist a in Übereinstimmung mit dem Wert von Taylor et al.¹¹, der gewonnen wurde für ^{57}Co in Titan diffundiert.

Daraus kann man entnehmen, daß Fe-Atome in α -Ti ohne magnetische Momente eingebaut werden.

b) α' -Ti-Fe

α' -Ti-Fe kann nicht rein hergestellt werden. Es tritt stets mit eisenreicherem β -Ti-Fe zusammen auf. Aus den Spektren kann trotzdem eindeutig geschlossen werden, daß β' -Ti-Fe das gleiche Mößbauerspektrum zeigt wie α -Ti-Fe. Der einzige Unterschied besteht in der Größe des Effekts: Wegen der höheren Fe-Konzentration im α' -Ti-Fe ist dort der Effekt wesentlich stärker.

Aus der Identität der Spektren kann man schließen, daß die elektronische Umgebung der Fe-Kerne in beiden Phasen die gleiche ist. Die Ursache dafür, daß Fe in α -Ti-Fe mit einer Konzentration $> 0,05\%$ nicht thermodynamisch stabil gelöst werden kann, scheint daher in den verschiedenen Atomradien von Ti und Fe zu liegen: während α -Ti (mit und ohne Fe) ein Achsenverhältnis $c/a = 1,58$ aufweist, liegt der Wert für α' -Ti-Fe bei 1,34. Ein solches Achsenverhältnis weicht stark von 1,633 ab, dem Wert für hexagonal dichteste Packung.

c) FeTi

FeTi wurde durch eutektoide Umwandlung mit α -Ti-Fe zusammen hergestellt. Im Mößbauerspektrum ist aber nur das Spektrum des FeTi zu sehen, weil wegen der sehr verschiedenen Fe-Konzentration in FeTi und α -Ti-Fe von 1000 Fe-Atomen nur eines im α -Ti-Fe gelöst ist.

Aus der gemessenen Einzellinie und der Tatsache, daß ein von außen angelegtes Magnetfeld unverändert am Kernort gemessen werden kann,

11 Taylor, R. D., Steyert, W. A., Nagle, D. E.: Rev. Mod. Phys. 36, 406 (1964).

folgt, daß die Fe-Atome in der intermetallischen Verbindung FeTi ohne magnetisches Moment eingebaut werden.

Auf die Frage, die bis heute noch nicht beantwortet werden konnte, ob die Fe- und Ti-Atome im FeTi-Gitter statistisch verteilt sind oder ob eine Überstruktur existiert, kann der Mößbauereffekt unter diesen Umständen ebenfalls keine Antwort geben.

d) ω -Phase

Die metastabile ω -Phase konnte nahezu rein hergestellt werden. Noch vorhandenes α -Ti-Fe störte nicht.

Auch bei dieser Phase fehlt jegliches mit den Fe-Atomen verbundene magnetische Moment.

e) β -Ti-Fe-Mischkristall

β -Ti-Fe mit einer Konzentration $x_{\text{Fe}} \geq 8\%$ konnte rein hergestellt werden. β -Ti-Fe mit $x_{\text{Fe}} < 8\%$ wurde mit α -Ti-Fe zusammen hergestellt; in diesen Fällen war das α -Ti-Fe-Spektrum dem β -Ti-Fe-Spektrum sichtbar überlagert.

Ein für beide Konzentrationsbereiche typisches Mößbauerspektrum ist in Fig. 3 wiedergegeben.

Die Isomerieverschiebungen der Spektren für verschiedene Fe-Konzentrationen sind in Fig. 4 dargestellt. Der Konzentrationsbereich mit der größeren negativen Isomerieverschiebung wird vorläufig als β' -Ti-Fe bezeichnet. Der Wert von $-0,5$ mm/s trat nicht nur bei den im $(\alpha + \beta)$ -Gebiet geglühten Proben auf, sondern auch bei Legierungen mit 0,2 und 1% Fe, die aus dem β -Gebiet abgekühlt wurden.

Dieser Unterschied in der Isomerieverschiebung läßt sich nicht verstehen, wenn man einen Mischkristall annimmt, bei dem sich nur die Konzentration des einen Elements ändert. Da die Isomerieverschiebung etwas aussagt über die Chemie der vorliegenden Verbindung, genauer: über die Dichte $|\Psi_s(0)|^2$ der s -Elektronen am Kernort der Fe-Atome, muß diese für beide Konzentrationsbereiche verschieden sein. Aus den bisher bekannten Phasen und ihren Umwandlungen läßt sich eine solche Verschiedenheit nicht ableiten. Wie die Tabelle zeigt, ist die Isomerieverschiebung des β -Ti-Fe gleich der des FeTi und innerhalb der Fehler stimmt die Isomerieverschiebung des β' -Ti-Fe mit der der ω -Phase überein. Daraus kann man auf eine Ähnlichkeit von β -Ti-Fe und ω -Phase

Fig. 3. Gemessene und berechnete Hyperfeinstrukturspektren des β -Ti-13 At-% Fe für verschiedene äußere Magnetfelder H_a bei 4,2 °K. Für die Rechnungen wurde angenommen: Quadrupolaufspaltung $\varepsilon = 0,143$ mm/s, Linienbreite $\Gamma = 0,327$ mm/s

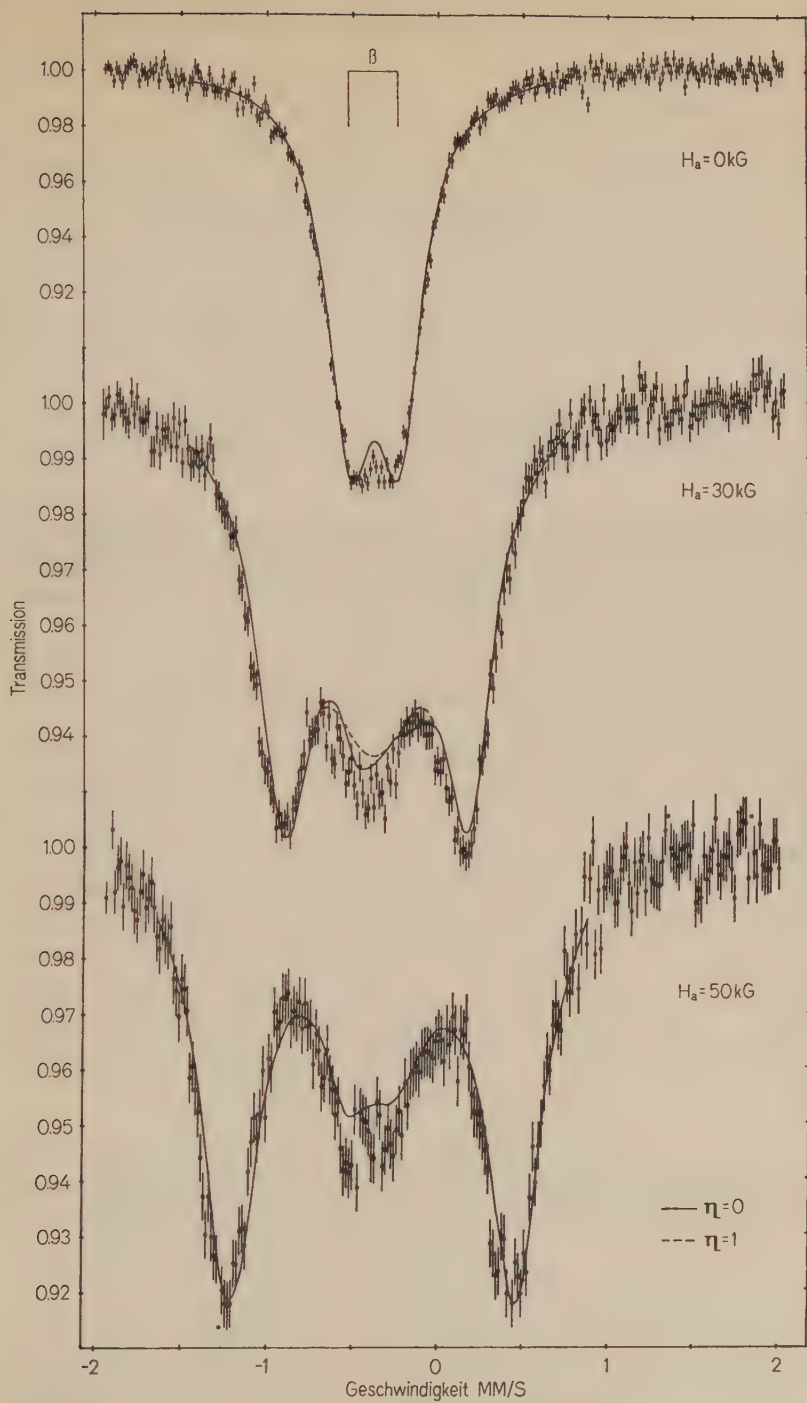


Fig. 3

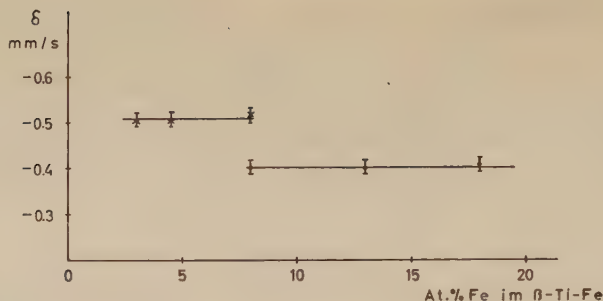


Fig. 4. Isomerieverschiebungen von β -Ti-Fe relativ zu Co in Cu. $\overline{\text{Ti}}$ Im $(\alpha + \beta)$ -Gebiet ausgelagert (β' -Ti-Fe), $\overline{\text{Fe}}$ aus β -Gebiet abgekühlt (β -Ti-Fe)

schließen. Bevor man aber an eine Änderung des Phasendiagramms denkt, muß geprüft werden, ob nicht andere Faktoren wie z. B. Sauerstoff als Begründung herangezogen werden können. Solche Untersuchungen sind im Rahmen dieser Arbeit nicht angestellt worden.

Die Analyse der β - und β' -Ti-Fe-Spektren zeigt, daß sie als Linien-doublets, hervorgerufen durch Quadrupolaufspaltung, interpretiert werden müssen. Die Annahme eines schwachen inneren Magnetfeldes würde Linienbreiten kleiner als die natürliche Linienbreite voraussetzen. Quadrupolaufspaltungen, erzeugt durch einen elektrischen Feldgradienten am Kernort, treten in einem Gitter mit kubischer Symmetrie nicht auf. β -Ti-Fe ist kubischraumzentriert. Man muß daher eine Verzerrung des krz-Gitters annehmen, wenn man das Spektrum durch Quadrupolwechselwirkung verstehen will. Verzerrungen treten in jedem Gitter eines Substitutionsmischkristalls auf, wenn sich die Atomradien der Elemente unterscheiden. Dies ist bei Ti und Fe wegen der d -Blockkontraktion der Fall. Eine Berechnung eines daraus resultierenden elektrischen Feldgradienten erscheint jedoch nicht möglich, weil es unbekannt ist, welche Größen für die Ladungen der Ionen in einem Metall angenommen werden können und wie der Beitrag der Elektronen anzusetzen ist.

Die Quadrupolaufspaltung zeigt eine schwache Temperaturabhängigkeit. Fig. 5 zeigt die gemessene Quadrupolaufspaltung als Funktion der Temperatur. Da bei höheren Temperaturen und einer Meßdauer von 24 Std die Möglichkeit einer Phasenumwandlung besteht, wurde nach jeder Messung eine Messung bei tieferer Temperatur durchgeführt. Bei 377 °C tritt diese Phasenumwandlung ein. Von 4 °K bis zu dieser Temperatur nimmt die Quadrupolaufspaltung in erster Näherung linear ab. Eine Messung bei 3 °K, also unterhalb der supraleitenden Übergangstemperatur, liefert das gleiche Ergebnis wie bei 4 °K. Die gemessene

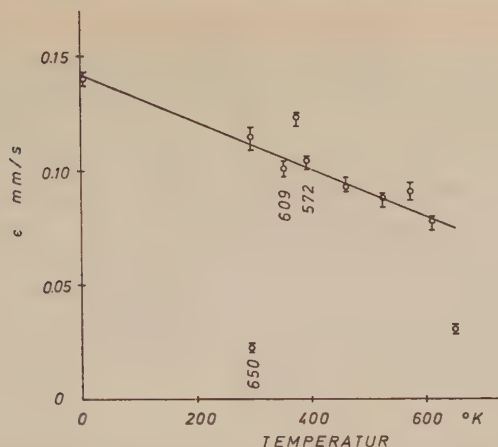


Fig. 5. Quadrupolaufspaltung ε im β -Ti-13 At.-% Fe in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Zahlen unter den Meßpunkten geben die Temperatur in °K der vorher erfolgten Messung an

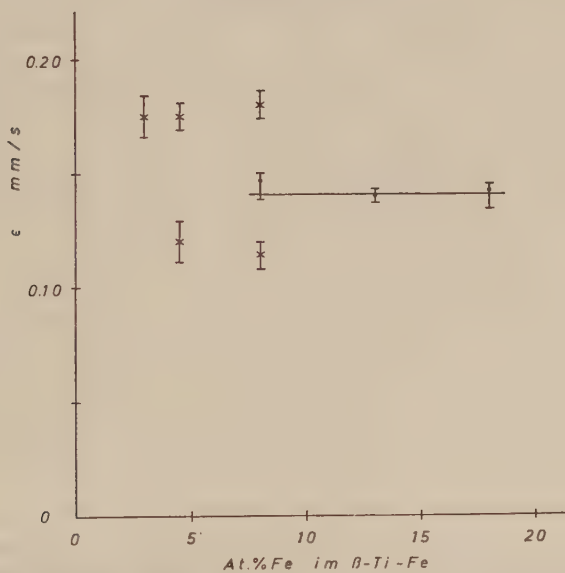


Fig. 6. Quadrupolaufspaltung ε im β -Ti-Fe bei 4,2 °K in Abhängigkeit von der Fe-Konzentration. $\times$ Im $(\alpha + \beta)$ -Gebiet ausgelagert (β' -Ti-Fe), $\circ$ aus β -Gebiet abgekühlt (β -Ti-Fe)

Temperaturabhängigkeit ist nicht mit der Annahme in Widerspruch, daß die Quadrupolaufspaltung durch Gitterverzerrungen zustande kommt.

Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich daraus, daß keine systematische Abhängigkeit des Feldgradienten von der Konzentration der Fe-Atome

vorliegt. Fig. 6 zeigt die gemessene Quadrupolaufspaltung verschiedener β -Ti-Fe-Legierungen. Während die Quadrupolaufspaltung für höhere Fe-Konzentrationen konstant zu sein scheint, nimmt sie für den Konzentrationsbereich $x_{\text{Fe}} \leq 8\%$ verschiedene Werte für die gleiche Fe-Konzentration an. Es wurden auch Absorber gemessen, bei denen Mischungen von Quadrupolaufspaltungen verschiedener Größen auftraten. Dabei handelte es sich um Legierungen mit $x_{\text{Fe}} < 8\%$, die aus dem β -Gebiet (z. B. bei 900°C) abgekühlt wurden. Aus der fehlenden Systematik muß man schließen, daß auch andere Faktoren als die verschiedenen Atomradien eine Rolle spielen. Es kann sich dabei wieder um den Einfluß von Sauerstoff handeln, der durch verschiedene Konzentrationen Einfluß auf die Gitterverzerrungen haben könnte.

Weitere Information über die im β -Ti-Fe vorliegende Wechselwirkung zwischen Fe-Kern und Umgebung könnte das Anlegen eines Magnetfeldes bringen. Fig. 3 zeigt das bei 4°K und Feldern von 0,30 und 50 kG gemessene Spektrum für β -Ti mit 13 At.-% Fe. Existiert kein inneres Feld, dann muß man annehmen, daß der elektrische Feldgradient statistisch verteilt ist relativ zur Magnetfeld- und Beobachtungsrichtung. Dies führt bei kleinen Magnetfeldern* zu einer starken Mischung der Kernzustände und bei großen Feldern zu einer Verbreiterung der Linien um die Lage, die sie ohne Quadrupolwechselwirkung einnehmen würden. Solche Spektren lassen sich exakt berechnen. In Fig. 3 sind die nach Spiering und Beckmann¹² berechneten Spektren für einige Felder eingezeichnet. In die Rechnungen gehen ein: Quadrupolaufspaltung und Linienbreite, wie sie aus den Spektren für $H_a = 0$ kG entnommen werden können und ein Asymmetrieparameter $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ für den Feldgradienten. Die Spektren sind für $\eta = 0$ durch ausgezogene Kurven dargestellt; für $H_a = 30$ kG ist das Spektrum für $\eta = 1$ gestrichelt eingetragen, wo es vom Spektrum für $\eta = 0$ abweicht. Das Vorzeichen des Feldgradienten ist positiv gewählt. Ein negatives Vorzeichen, was einer Spiegelung des Spektrums entspricht, liefert die gleiche Übereinstimmung, so daß über das Vorzeichen nichts ausgesagt werden kann.

Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Spektren ist gut. Die vorhandenen kleinen Diskrepanzen lassen sich jedoch durch keine vernünftige Änderung der zur Verfügung stehenden Parameter beseitigen.

Die Messungen lassen daher den Schluß zu, daß die Fe-Atome auch in β -Ti-Fe ohne magnetische Momente eingebaut werden.

* Klein und groß bezieht sich auf das Verhältnis von magnetischer Energie zu Quadrupolenergie.

12 Spiering, H.: Unveröffentlicht. — Beckmann, V.: Dissertation Erlangen 1969.

4. Zusammenfassung

In sämtliche stabile und metastabile Phasen im Ti-Fe-System vom α -Ti-Fe mit einer Fe-Konzentration kleiner 0,05 % bis zur intermetallischen Verbindung FeTi sind die Fe-Atome ohne magnetisches Moment eingebaut. Erst im Fe₂Ti treten magnetische Momente auf, die sich bei tieferen Temperaturen antiferromagnetisch ordnen.

Inbesondere ist das für die Supraleitung verantwortliche β -Ti-Fe weder magnetisch geordnet noch paramagnetisch. Damit ist die Voraussetzung für die Gültigkeit der Theorie von Ganguly et al.⁶ erfüllt. Die Autoren haben jedoch das Auftreten der verschiedenen Phasen unberücksichtigt gelassen. Dadurch wird ihre eigentliche Rechnung, welche die Erhöhung der kritischen Temperatur mit der Fe-Konzentration erklärt nicht ungültig. Die Wahl ihrer Parameter bedarf jedoch einer Überprüfung.

Herrn Prof. Dr. H. Wegener danke ich für sein förderndes Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Herr Prof. Dr. U. Zwicker hat durch wertvolle Diskussionen dankenswerterweise sehr zur Klärung der metallkundlichen Probleme beigetragen. Der Erlanger Mößbauergruppe mit Herrn Dr. G. Ritter danke ich sehr herzlich für die angenehme Zusammenarbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Dr. Günter Rupp
Physikalisches Institut der Universität
Erlangen-Nürnberg
8520 Erlangen
Erwin-Rommel-Str. 1—3, Abteilung II

Lebenslauf

Am 20. 2. 1939 wurde ich geboren in Fürth (Bayern) als Sohn des selbständigen Kaufmanns Richard Rupp und seiner Ehefrau Helene, geb. Richter.

Von September 1945 bis Juli 1949 besuchte ich die Volksschule in Nürnberg. Anschließend trat ich in die Dürer-Oberrealschule ein und blieb dort bis zum Abitur im Juli 1958. Nach einem einjährigen Wehrdienst bei der Bundeswehr begann ich im Wintersemester 1959/60 an der Universität Erlangen-Nürnberg das Studium der Physik. Im Mai 1962 legte ich die Vordiplomprüfung und im Juli 1966 die Diplomhauptprüfung ab.

Seit August 1966 bin ich am Physikalischen Institut in Erlangen als wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Dr. H. Wegener beschäftigt. In dieser Zeit entstand die vorliegende Arbeit.

Im Mai 1968 heiratete ich Fräulein Ursula Staffen.

Juni 1969

